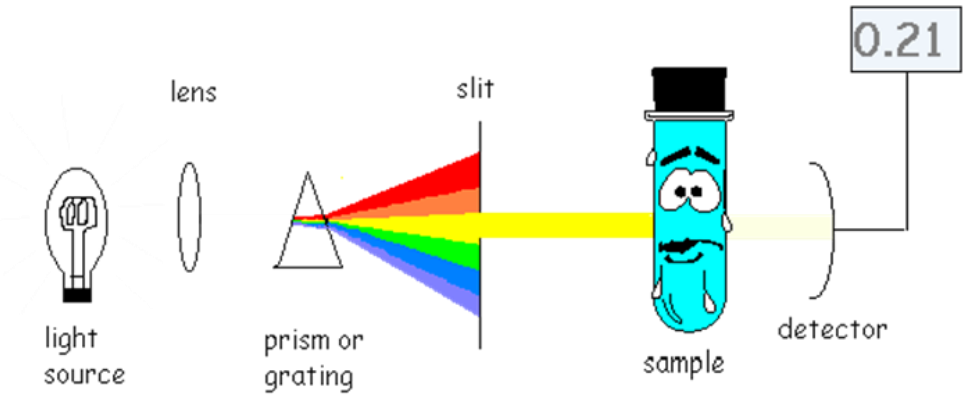
Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Setor de Química Analítica

Análise Instrumental Prática



Profa. Dra. Martha B. Adaime

Prof. Dr. Renato Zanella

(http:www.ufsm.br/larp)

2011

UFSM-CCNE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QMC-199 ANÁLISE INSTRUMENTAL EXPERIMENTAL Laboratório 2231, Predio18

Experimentos do rodízio:

A - Colorimetria – curva analítica

B - Colorimetria- determinação de ferro II

C - Espectrofotometria- lei de Beer

D - Espectrofotometria - pka de um indicador

E - Potenciometria de neutralização

F - Potenciometria de precipitação

G - Potenciometria de oxi-redução

H - Condutometria direta - ka de ácidos

I - Condutometria indireta - titulação de neutralização

J - Condutometria indireta - titulação de precipitação

PRIMEIRO DESAFIO: 18 a 22/04
SGUNDO DESAFIO; 16 a 20/05

GRUPOS	14- 18/03	21-25/03	28/03-01/04	04-08/04	25-29/04	02-06/05
1, 2	A	C	B	D	E	H
3, 4	C	A	D	B	H	E

09-13/05	23 -27/05	30/05 -03/06	06-10/06	
F	I	G	J	Recuperação
I	F	J	G	

13 a 17/06- Cromatografia Gasosa e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

20 a 24/06 - Espectrometria de Absorção Atômica/Fotometria de Chama

Bibliografia Recomendada:

1.Daniel Harris. Análise Química Quantitativa, 5ª edição, LTC Editora, RJ, 2001.

2.Skoog, Holler e Nieman. Princípios de Análise Instrumental. 5ª ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.

3.Otto Alcides Ohweiler. Química Analítica Quantitativa, vol 3, 3ª edição, LTC Editora, 1982.

4.Galen W. Ewing - Instrumental Methods of Chemical Analysis,Mc Graw Hill, 2ª edição.

5. Vogel, Basset. Análise Inorgânica Quantitative, Editora Guanabara, RJ

Renato Zanella e Martha Adaime

QMC-199 ANÁLISE INSTRUMENTAL EXPERIMENTAL:

Primeira Aula: dia 10/03 às 16 e 30 min, na sala 2112 do prédio 18

Aulas Práticas:

Segunda-feira (T 11): 15 e 30 min – Prof Renato Zanella

Quarta-feira (T 12): 15 e 30 min – Profª Martha Adaime

Quinta-feira (T 13): 13 e 30 min – Profª Martha Adaime

Material Necessário para as aulas práticas:

- Apostila (xerox prédio 17) ou em www.ufsm.br/larp (em **área para alunos**)
-papel milimetrado e conhecimentos básicos de Excel®
-avental
-caneta de retroprojetor (para marcar vidraria)
-papel absorvente (lenços de papel)
-comprimidos de AAS (ácido acetilsalicílico) infantil
-soro fisiológico
-antianêmico (sulfato ferroso) líquido

Avaliações:

Serão duas avaliações por semestre cada uma de acordo com os pesos abaixo:

Tipo de Avaliação	**Peso**
Prova escrita sobre as práticas	5,0
Desafio	2,0
Relatórios (com gráficos e cálculos)	3,0

Modelo Padrão de Relatório: (Relatório por grupo, entregue na semana seguinte a realização da técnica)

Capa: - (dados da Universidade, Centro, Depto, Disciplina, Professor)
- Título
- Grupo e participantes do mesmo

Introdução: - síntese do experimento (max 10 linhas),contendo objetivo principal

Parte Experimental: descrever somente se o experimento foi conduzido de forma diferente da explicada na apostila.

Resultados: -gráfico(s) e cálculos
-discussão do(s) resultado(s) obtido(s)

Referências Bibliográficas: atualizadas (citação de acordo com a MDT-UFSM)

A. COLORIMETRIA

Confecção de uma curva analítica para análise de $KMnO_4$ visando determinação de Mn em aço ou ração animal

Para realizar esta dosagem você deve, inicialmente, escolher o filtro ideal para análise colorimétrica de $KMnO_4$ e traçar uma curva analítica para $KMnO_4$ (com oito pontos) considerando a faixa de menor erro (15-65 %T) em colorimetria. A dosagem colorimétrica na amostra real deve ser realizada após a oxidação a íon permanganato.

Nesta aula, você realizará somente a escolha do filtro e a confecção da curva analítica.

1. Escolha do filtro para colorimetria.

Usando uma solução de $KMnO_4$ (0,0002 mol/L = 0,001 N) preparada a partir de uma solução (0,02 mol/L = 0,1 N) previamente padronizada, escolha o filtro para análise de $KMnO_4$.

- Tomar dois tubos que acompanham o aparelho. Em um dos tubos colocar água desionizada e no outro, solução de $KMnO_4$. Limpar as paredes do tubo com papel absorvente.
- Colocar o primeiro filtro no caminho óptico do colorímetro.
- Introduzir o tubo com água desionizada (branco) no caminho óptico e ajustar o 100% de T (transmitância).
- Colocar o tubo com $KMnO_4$ e fazer a leitura da transmitância.
- Colocar o segundo filtro e ajustar o 100% de T com o branco, colocar o tubo com $KMnO_4$ e fazer a leitura.
- Proceder da mesma maneira com os demais filtros. Planilhar os resultados.

Filtro	%T	A

- Examinar os resultados obtidos e indicar o filtro correto (ou o mais indicado).

2. Confecção da curva analítica.

Traçar uma curva analítica para permanganato de potássio, com oito pontos, dentro da faixa de menor erro (15 a 65% de transmitância).

- Preparar uma solução estoque de $KMnO_4$ (0,0006 mol/L=0,6 mmol/L= 0,003 N).
- Fazendo uso do valor de absorvância (A) obtido com o filtro escolhido, calcular as concentrações da solução que apresenta 15% de T e da que apresenta 65% de T.
- Partindo de uma solução estoque 0,0006 mol/L, calcular os volumes necessários desta solução, para a preparação das soluções padrões dos extremos da curva (15% de T e 65% deT)
- Calcular o incremento em volume necessário para preparar as demais soluções. Este cálculo depende do número de soluções padrões que se deseja.
- Construir a tabela dos padrões e calcular as concentrações finais das 8 soluções, da seguinte forma:
    1. Separar 8 balões volumétricos de 25 mL e numerá-los de 1 a 8.
    2. Preparar, nestes balões, as diluições conforme a tabela acima.
    3. Medir as transmitâncias das 8 soluções usando o filtro previamente escolhido (sempre usar água desionizada como branco para o ajuste do 100% de T). Completar a tabela.

Nº Sol	**V sol est 0,0006 mol/L (mL)**	**V sol final de água desionizada (mL)**	**Conc (mol/L)**	**Conc (mmol/L)**	**%T**	**T**	**A**
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							

- Construir a curva analítica (A x c) em papel milimetrado e no Excel®.

B. COLORIMETRIA

Dosagem Colorimétrica de Fe em aço e/ou medicamento.

Para realizar esta dosagem você deve traçar uma curva analítica para o complexo $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}]$ e escolher o melhor filtro para a análise deste complexo. A dosagem colorimétrica deve ser comparada com a dosagem por potenciometria que será realizada no experimento G.

Obs.: Cada reativo utilizado deve ter seu uso justificado.

Método da 1,10-Fenantrolina.

O Fe(II) reage com a 1,10-fenantrolina para formar o complexo de cor vermelho-alaranjado $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe^{2+}]$, que no intervalo de pH de 2 a 9, é estável por longos períodos.

O Fe(III), principal interferente, pode ser reduzido com cloreto de hidroxilamônio ou com hidroquinona.

Parte Experimental:

Preparo dos reativos: (observe se estes reativos já estão prontos)

1) **Solução padrão de Fe^{2+}**: Pesar exatamente 0,7 g de alúmen ferroso (sulfato de ferro (II) e amônio) padrão primário $[Fe(SO_4)_2(NH_4)_2].6H_2O$ e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL. Acidificar com gotas de ácido sulfúrico, dissolver e completar o volume com água desionizada. Nesta solução 1 mL = 0,2 mg de Fe (II).

2) **Solução padrão diluída de Fe^{2+}**: Pipetar 10 mL de sol. padrão de Fe^{2+} para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água desionizada. Nesta solução 1 mL = 0,02 mg de Fe(II).

3) **Solução de cloridrato de hidroxilamina 5% (m/v)**: Dissolver 5 g de $NH_2OH.HCl$ em 100 mL de água destilada.

4) **Solução de acetato de sódio 2 mol/L**: Pesar cerca de 41 g de acetato de sódio anidro, transferir para balão de 250 mL e completar o volume com água desionizada.

5) **Solução a 0,25% (m/v) de 1,10-fenantrolina**: Pesar 0,25 g de 1,10-fenantrolina, transferir para balão de 100 mL, adicionar cerca de 50 mL de água desionizada, 5 gotas de ácido nítrico concentrado, agitar e completar o volume com água desionizada.

OBS.: Para evitar contaminação, tomar o cuidado de usar uma pipeta para cada reagente que não deve ser pipetado diretamente do frasco.

Confecção da curva analítica:

1) Numerar 6 balões volumétricos de 25 mL.

2) Adicionar nos balões de números 2, 3, 4, 5 e 6, os seguintes volumes de solução padrão de ferro contendo 0,02 mg/mL de Fe (II), de acordo com a tabela abaixo:

3) Fazer as seguintes adições, em todos os balões, inclusive no branco, na ordem indicada:

2 mL de solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina a 5% (m/v).

2 mL de solução aquosa de de acetato de sódio 2 mol/L.

4 mL de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25% (m/v).

4) Completar os volumes dos 6 balões com água desionizada. Deixar as soluções em repouso por 10 minutos antes de fazer as leituras.

5) Escolher o filtro com a solução do balão de nº 3, fazendo uso da solução do balão de nº 1 como branco.

6) Medir as absorbâncias de todas as soluções usando a solução do balão de nº 1 como branco.

7) Traçar a curva analítica (A x conc.) em papel milimetrado e no Excel®.

Nº do Balão	**Vol. sol. 0,02 mg/mL (sol. diluída de Fe (II))**	**Concentração (mg/mL)**	**T%**	**T**	**A**
1	0,0				
2	3,0				
3	5,0				
4	7,0				
5	9,0				
6	11,0				

Aplicação: **Determinação da Concentração de Ferro em Medicamentos**

Amostra: Antianêmicos a base de sulfato ferroso na forma líquida

1) O volume, em mL, do medicamento utilizado deve ser medido em pipeta volumétrica e depende da concentração contida no rótulo. Por exemplo:

Medicamento com 25 mg/mL de $FeSO_4$ – diluir 1 mL em 50 mL
Medicamento com 50 mg/mL de $FeSO_4$ – diluir 1 mL em 100 mL
Medicamento com 125 mg/mL de $FeSO_4$ – diluir 1 mL em 250 mL

2) Transferir 1 mL da amostra diluída para balão volumétrico de 25 mL e adicionar, na ordem indicada:
- 1 mL cloridrato de hidroxilamina a 5%.
- Acetato de sódio 2 mol/L até que o pH esteja entre 2-9 (aproximadamente 1 mL).
- 2 mL de solução de 1,10-fenantrolina.

3) Completar o volume com água desionizada.

4) Deixar em repouso por 10 minutos.

5) Fazer a leitura no colorímetro em %T com o filtro adequado. Passar para absorvância e obter a concentração através da curva analítica.

6) Calcular o resultado em mg de ferro por mL de medicamento.

Obs.: Você pode comparar seu resultado com aquele obtido no método potenciométrico (Experimento G).

C. ESPECTROFOTOMETRIA

Neste experimento você deve verificar:

- se $Cr(NO_3)_3.9H_2O$, na faixa de concentração de 0,01 a 0,05 mol/L, obedece a Lei de Beer.
- qual o melhor comprimento de onda para se trabalhar com esta substância espectrofotometricamente?

LEI DE BEER

A lei fundamental da absorciometria é a Lei de BEER-BOURGUER-LAMBERT, comumente chamada de Lei de BEER. Esta lei relaciona a absorvância (A) com a concentração (c) da espécie absorvente, de acordo com: **A = a . b . c**

Onde: a= absortividade.

b= comprimento do percurso óptico (em cm).

c= concentração da espécie absorvente (g/L).

Quando a concentração da espécie absorvente for dada em mol/L, "a" deve ser substituída por "ε" que é a absortividade molar. O valor da absortividade molar "ε" é característico da espécie absorvente em um solvente particular e a um comprimento de onda particular e é independente da concentração e do comprimento do percurso óptico.

O comportamento de um sistema absorvente frente a Lei de Beer pode ser verificado mediante a representação da absorvância em função da concentração para um valor fixo de percurso óptico. A obediência do sistema à Lei de Beer é denotada por uma linha reta que passa pela origem, caso contrário, ou seja, uma relação não linear da absorvância com a concentração, denota um desvio na Lei de Beer.

Objetivo do experimento:

Demonstrar o procedimento para verificar se uma solução obedece a Lei de Beer e em qual comprimento de onda isto ocorre.

Parte Experimental:

1) Obtenção do espectro de absorção de uma solução de nitrato de cromo 0,050 mol/L, através da medida da absorbância (A) desta solução de 400 a 650 nm, de 10 em 10 nm.

OBS: Ajustar o zero de Absorbância, com o branco, a cada mudança de comprimento de onda.

2) Confecção das curvas analíticas:

a) Preparar soluções com as seguintes concentrações de nitrato de cromo: 0,010; 0,020; 0,030; 0,040 e 0,050 mol/L. (Verificar se as soluções já estão prontas).

b) Fazer as leituras de absorvância de cada uma das soluções, nas seguintes regiões (λ) do espectro de absorção obtido para o nitrato de cromo:

- em uma região de máxima absorção (λ max)
- em uma região de mínima absorção (λ min)
- em uma porção ascendente (λ asc)
- em uma porção descendente (λ desc)

c) Tabelar as leituras de absorvância nos comprimentos de onda (λ) escolhidos

Conc. (mol/L)	**λ max (..... nm)**	**λ min (..... nm)**	**λ asc (..... nm)**	**λ desc (..... nm)**
0,01				
0,02				
0,03				
0,04				
0,05				

d) Desenhar gráficos da Lei de Beer (A x conc.) para cada conjunto de dados, usando o mesmo papel milimetrado. Também, no programa Excel® desenhar gráficos sobrepostos.

Obs.: Para decidir o melhor comprimento de onda para se trabalhar com esta substância, observar que a faixa de absorbância onde trabalha-se com menor erro é de 0,2 a 0,8 A.

D. ESPECTROFOTOMETRIA

Determinação Espectrofotométrica do pKa de um Indicador.

A variação da cor de um indicador ácido-base em função do pH, permite determinar o valor do seu pKa espectrofotometricamente.

Quando se faz o espectro de absorção de um indicador em sua forma ácida, outro espectro do indicador na sua forma básica e ainda outro espectro do indicador na sua forma neutra em um mesmo gráfico, verifica-se que todos estes espectros se cortam em um ponto, que é chamado **PONTO ISOSBÉSTICO ou ISOABSORTIVO.**

A seguir, escolhem-se dois comprimentos de onda situados à esquerda e a direita do ponto isosbéstico. Nestas regiões, se situam a absorvância máxima da forma ácida e a absorvância máxima da forma básica, respectivamente.

Empregando-se os dois valores de λ, constrõem-se em um mesmo gráfico duas curvas A x pH. O ponto de encontro das duas curvas corresponde a uma concentração igual da forma ácida e alcalina, indicando o pH que corresponde ao pKa.

Objetivo do Experimento: Determinar o pKa do indicador azul de bromotimol, por espectrofotometria na região do visível.

Parte Experimental:

- **Obtenção dos espectros de absorção do azul de bromotimol em pH ácido, neutro e alcalino (de 450 a 650 nm de 10 em 10 nm)**

- Indicador na forma ácida (pH= 1): em balão de 25 mL, colocar 1 mL de solução 0,1% de azul de bromotimol, 12 gotas de solução 4 mol/L de HCl e completar o volume com água desionizada. Verificar o pH e anotar a cor da solução.

pH ....., cor solução: .....

- Indicador em pH neutro em balão de 25 mL, colocar 1 mL de solução 0,1% de azul de bromotimol, 5 mL de fosfato de sódio dibásico 0,1 mol/L e 5 mL de solução de fosfato de potássio monobásico 0,1 mol/L M completando o volume com água desionizada. Verificar o pH e anotar a cor da solução.

pH ....., cor solução: .....

- Indicador na forma básica (pH= 13): em balão de 25 mL, colocar 1 mL de solução 0,1% de azul de bromotimol, 12 gotas de solução de NaOH 4 mol/L e completar o volume com água desionizada. Anotar o pH e a cor da solução.

pH ....., cor solução: .....

OBS: observe que estas soluções são a 1, 5 e 10 da tabela a seguir, portanto não é necessário prepará-las novamente.

- **Construção das curvas A x pH.**

a) Numerar 10 balões de 25 mL e adicionar as soluções conforme a seguinte tabela. Completar os volumes com água desionizada, agitar, verificar o pH e anotar.

Sol. n.º	**Vol. Indic. 0,1%**	**Vol. NaOH 4 mol/L**	**V. HCl 4 mol/L**	**Vol. Na_2HPO_4 0,1 mol/L**	**Vol. KH_2PO_4 0,1 mol/L**	**pH**	**A .... nm**	**A .... nm**
1	1 mL		12 gotas					
2	1 mL				5 mL			
3	1 mL			1 mL	5 mL			
4	1 mL			5 mL	10 mL			
5	1 mL			5 mL	5 mL			
6	1 mL			10 mL	5 mL			
7	1 mL			5 mL	1 mL			
8	1 mL			10 mL	1 mL			
9	1 mL			5 mL				
10	1 mL	12 gotas						

b) Fazer a leitura das absorvâncias de cada uma destas soluções nos 2 comprimentos de onda selecionados.

c) Construir um gráfico em papel milimetrado e no Excel® colocando em abscissas o pH e em ordenadas as absorbâncias de cada uma das soluções. O ponto em que a curva da forma ácida corta a curva da forma básica fornece o pH, que permite calcular o pka.

d) Comparar com o valor de pka apresentado pela literatura.

E. POTENCIOMETRIA INDIRETA (Neutralização)

Dosagem de Ácido Acetilsalicílico (AAS) em medicamentos por potenciometria.

Através de medidas potenciométricas, proceda a titulação de uma solução contendo o medicamento e determine a concentração do ácido acetilsalicílico (AAS) no medicamento.

Esta titulação deve ser feita em duplicata e os dados convenientemente tratados. Entretanto, se os resultados forem diferentes significativamente, fazer uma terceira titulação.Para cada titulação construir as curvas:

pH x V (mL); ΔpH /ΔV x V (mL)

Determinar o volume no ponto final da titulação por via gráfica através da média dos volumes obtidos e calcular a concentração de AAS no medicamento.

Obs.: Faça a comparação do valor obtido com o do rótulo do medicamento.

Parte Experimental:

1. Coloque um comprimido de AAS (infantil) em um gral e triture-o com auxílio de um pistilo.
2. Transfira-o quantitativamente para um béquer, adicione 50 mL de etanol e agite para dissolver.
3. Adicione 150 mL de água destilada e uma barra de agitação magnética.
4. Calibre o pHmetro com um tampão de pH= 9,0 (ver anexo).
5. Lave o eletrodo e coloque-o imerso na solução a ser titulada.
6. Coloque solução padrão de NaOH em uma bureta de 50 mL, sem esquecer de anotar a concentração.
7. Proceda uma titulação, titulando de 1 mL em 1 mL para localizar o ponto de equivalência (P.E.). Esta servirá como guia indicando o PE para as demais.
8. Titule um nova solução, adicionando incrementos de 0,5 mL próximo ao P.E.
9. Repetir o item 8.
10. Tabelar os resultados.
11. Construir as curvas, em papel milimetrado e no Excel®: Localizar o P.E.

    pH x V (mL).

    ΔpH / ΔV x V (mL)

12. Calcular a concentração de AAS no comprimido, utilizando a médias dos P.E. encontrados.

F. POTENCIOMETRIA INDIRETA (Precipitação)

Dosagem de Cl^- por potenciometria de precipitação

Esta dosagem deve ser realizada através de uma titulação potenciométrica de precipitação.

A amostra deve ser titulada com solução de $AgNO_3$ 0,1 mol/L usando um eletrodo indicador de Ag e um eletrodo de calomelano saturado como referência e uma ponte salina de KNO_3 em ágar. Ou então, um eletrodo de Ag combinado (que possui um indicador internamente).

Esta titulação deve ser feita em duplicata e os dados convenientemente tratados. Caso haja diferença entre os resultados, faça uma terceira titulação.

Parte Experimental:

1. Pesar 0,15 g de amostra de sal de cozinha e dissolver em 250 mL de água desionizada ou 10 mL de soro fisiológico em 100 mL de água desionizada.

2. Colocar o agitador magnético no béquer, conectar o eletrodo de prata combinado.

3. Coloque $AgNO_3$ 0,1 mol/L padrão na bureta, observando sua real concentração.

4. Ligue o agitador e adicione na bureta mL por mL de titulante, esperando estabilizar. Faça a leitura do E em mV.

5. Detecte o salto potenciométrico na primeira titulação e repita a titulação adicionando de 0,5 em 0,5 mL nas imediações do ponto de equivalência.

6. Tabele os resultados e construa os gráficos:

   E (mL) x V (mL)

   Δ E / Δ V (mL) x V (mL)

7. Determine a concentração de Cl^- na amostra em g%.

G. POTENCIOMETRIA INDIRETA (Oxi-Redução)

Dosagem de Ferro em uma amostra real, por potenciometria.

Através da utilização de um eletrodo combinado para oxidação-redução e/ou um eletrodo de Pt como indicador e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, proceder a titulação de uma amostra contendo Fe^{2+} usando como titulante $K_2Cr_2O_7$.

A titulação deve ser feita em duplicata e os dados convenientemente tratados.

O volume do ponto final da titulação deve ser obtido graficamente, através das curvas: $\Delta E/\Delta V$ x V (mL), usando a média dos volumes obtidos em cada uma das titulações.

Observação: Você pode dosar Fe^{2+} em medicamento e comparar seu resultado com aquele obtido no método colorimétrico (B).

Titulação Potenciométrica de Oxidação-Redução.

Um eletrodo inerte (por exemplo, de platina), responderá a concentração relativa de íons férrico/ferroso em solução, de acordo com a equação Nernst:

$$E = E^o\, Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0{,}059 \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Ao titular-se uma solução contendo íons Fe^{2+}, em meio ácido, com solução de um oxidante (como dicromato), o eletrodo de platina tomará o potencial do sistema férrico/ferroso até o ponto de equivalência e a seguir, o potencial do sistema titulante.

Objetivo: Determinar a concentração de uma solução de Fe^{2+}, por potenciometria, usando o oxidante dicromato de potássio como titulante.

Parte Experimental:

1)Preparar a amostra: Medir 3 mL sulfato ferroso na forma líquida, se o medicamento possuir 150 mg/mL de $FeSO_4$, transferir para um béquer e diluir com 90 mL de água desionizada. Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico 1:4.

OBS: Usar 2 mL se o medicamento possuir 125 mg $FeSO_4$ / mL e 5 mL se for de 25 mg $FeSO_4$/ mL

Preparar o titulante: solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N (0,0166 M)

2) Conectar o eletrodo combinado de Platina.

3) Ligar o agitador e iniciar a titulação adicionando solução de dicromato de potássio 0,1 N da bureta, de 1 mL em 1 mL e a cada adição, fazer a leitura em E(mV).

5) Detectar o salto potenciométrico e repetir a titulação adicionando de 0,5 em 0,5 mL nas imediações do ponto de equivalência.

6) Repetir o item 5.

6) Tabelar os resultados e construir os gráficos:

E (mV) x V (mL) do titulante

$\Delta E/\Delta V$ x V (mL) do titulante

7) Determinar a concentração de Fe^{2+} na amostra empregando a média dos volumes encontrados nos gráficos. Comparar o resultado obtido com aquele obtido no experimento B.

H. CONDUTOMETRIA DIRETA

H.1: Determinação das Constantes de Ionização de Ácidos Orgânicos por Condutometria Direta

Na condutometria direta a célula de imersão (célula condutométrica), usada para a medida da condutância específica, contém dois eletrodos em posições fixas que devem ser mergulhados em solução.

Como a condutividade varia de um eletrólito forte para um fraco, com o intuito de comparar a condutância de diferentes eletrólitos foi introduzido o conceito de condutância equivalente ($\wedge_o$)

Condutância equivalente total é a soma das condutâncias iônicas em diluição infinita.

Objetivo: Determinação da constante de ionização de ácidos orgânicos (acético e tricloroacético) por condutometria.

Parte Experimental:

1) Mergulhar a célula condutométrica na solução, ajustando previamente no aparelho a constante da célula, quando necessário. Realizar a leitura da **condutância específica (k).**

2) Determinar a **condutância equivalente ($\wedge_{eq}$)** a partir da relação:

$$\wedge_{eq} = \frac{1000 \cdot k}{C}$$ onde C= concentração da amostra em N

3) Determinar o grau de ionização: $$\alpha = \frac{\wedge_{eq}}{\wedge_o}$$

$\wedge o = \lambda_o^+ + \lambda_o^- \Rightarrow$ são tabelados (soma das condutividades do cátion e do ânion).

Obs. Obter da literatura os valores de condutividade iônica (com a unidade) para os íons envolvidos neste experimento.

4) Calcular o ka HA sabendo-se que:

$$Ka\ HA = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = \frac{(C.\alpha).(C.\alpha)}{C(1-\alpha)}$$

H.2: <u>Verificação da pureza de águas , através da medida da condutividade:</u>

Esta determinação é possível pois baseia-se na propriedade de conduzir corrente elétrica, de uma sistema aquoso contendo íons. A unidade medida é o mho/cm, ou µmho/cm, ou ainda S/cm (Siemens/cm). O método é considerado rápido para estimar a concentração dos íons na água (fator relacionado à pureza). Ex: A condutância da água destilada deve ser menor do que 2 µmho/cm.

A temperatura é fator importante na alteraçõa do valor da condutividade. Portanto, é importante que as medidas sejam feitas em temperaturas controladas ou seja, usando banho termostatizado.

A exposição da amostra a atmosfera pode causar mudanças na condutividade devido a diminuição ou aumento dos gases dissolvidos.

Alguns valores de condutividade são mostrados na tabela abaixo:

Tipo de água	**Variação da Condutividade (µmho/cm)**
Água bidestilada	1,0 – 2,0
Água da chuva	10 - 30
Águas superficiais e subterrâneas	50- 40 000
Água do mar	50 000 ou mais

Parte Experimental:

1. Ligar o condutivímetro e calibrá-lo de acordo com as instruções do manual.
2. Lavar a célula de condutividade com água destilada e, logo após , lavar com a solução a ser medida.
3. Introduzir em bequer, quantidade de amostra suficiente para cobrir a célula eletrolítica. (Voce receberá de 3 a 4 amostras com etiquetas identificando-as como A, B ,C e D.)
4. Mergulhar a célula na solução da amostra a ser medida, fazendo movimentos rotativos para retirar as bolhas de ar.
5. Efetuar a leitura na escala adequada.

OBS: Cada resultado deve estar acompanhado da temperatura da solução no momento da medida, e ser expresso em Siemens/cm ou seus múltiplos.

I. CONDUTOMETRIA INDIRETA (Neutralização)

Titulação Condutométrica de uma mistura de ácidos

Neste experimento você vai determinar a concentração de dois ácidos através de uma titulação condutométrica de neutralização.

A condutância da solução deve ser acompanhada no decorrer da titulação e o ponto final, verificado graficamente (a curva da titulação apresenta dois pontos de intersecção, o primeiro assinalando a neutralização do ácido forte e o segundo a do ácido fraco).

Parte Experimental:

1) Transfira 50 mL de uma mistura em partes iguais do ácido clorídrico e ácido acético 0,01 mol/L para um béquer de 250 mL e dilua com 50 mL de água desionizada.
2) Faça a medida da condutância da solução.
3) Coloque a solução padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol/L em uma bureta.
4) Proceda a titulação titulando em incrementos de 0,5 mL, medindo a condutância após cada adição.
5) Trace um gráfico relacionando condutância e volume de titulante.
6) Fazer o gráfico $\wedge$ x V (mL) do titulante em papel milimetrado e no Excel®, determinando por via gráfica os pontos finais da titulação, o primeiro relacionado ao ácido forte e o segundo, ao ácido fraco.
7) Determinar a concentração dos ácidos na solução.
8) Buscar na literatura os valores de condutividade iônica molar (com a unidade) para:

   H^+

   $CH3COO^-$

   ^-OH

   Cl^-

   Na^+

OBS: Com os valores de condutividades iônicas molares dos íons envolvidos, é possível prever a forma do gráfico representativo da titulação.

J. CONDUTOMETRIA INDIRETA (Precipitação)

Dosagem de Cl- por condutometria.

Neste experimento você vai dosar Cl^- em uma amostra, através de uma titulação condutométrica de precipitação.

A condutância da solução deve ser acompanhada no decorrer da titulação e o ponto final da titulação verificado graficamente (na intersecção dos dois segmentos da reta).

O volume do ponto final permite o cálculo da concentração de Cl^- na amostra.

Esta titulação deve ser feita em triplicata e os dados convenientemente tratados.

Parte Experimental:

1) Transfira 10 mL de soro fisiológico (0,9 g %) para béquer de 250 mL.
2) Adicione 50 mL de água desionizada e uma barra de agitação magnética.
3) Faça a medida da condutância desta solução.
4) Coloque a solução padrão de nitrato de prata 0,1 mol/L em uma bureta.
5) Proceda a titulação, titulando em incrementos de 0,5 mL, medindo a condutância após cada adição.
6) Trace um gráfico relacionando condutância e volume titulante.
7) Detecte o ponto final da titulação graficamente e calcule a concentração da solução.

Observações:

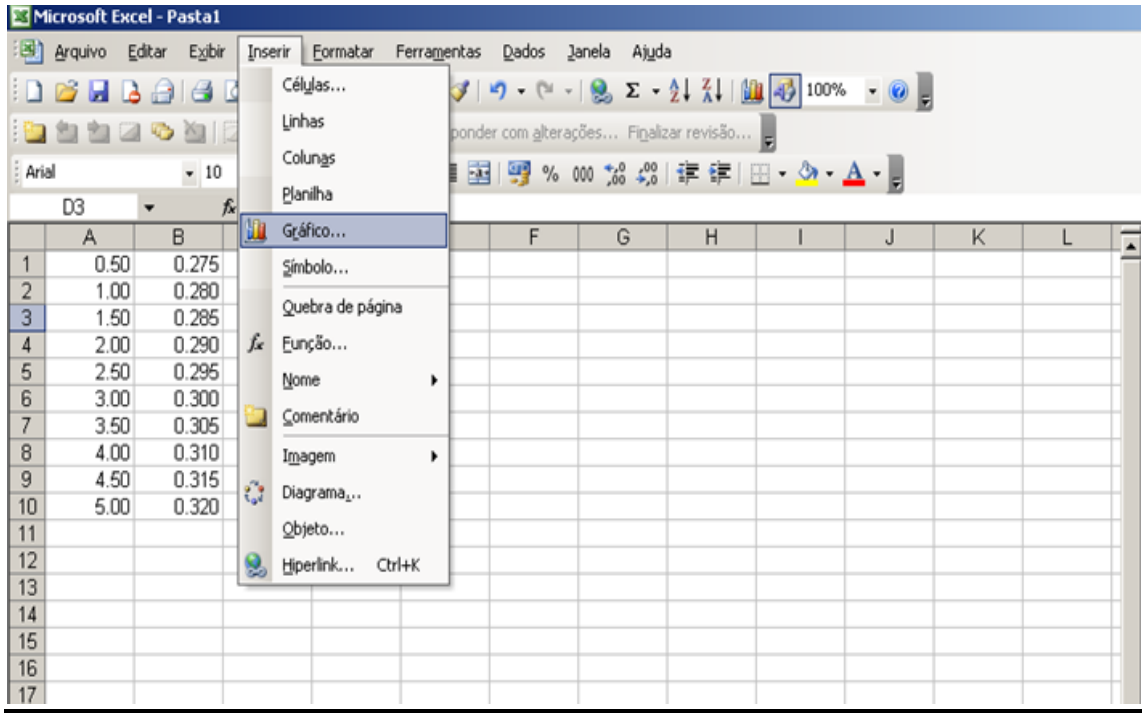
1. Não deixar a célula todo tempo em contato com a solução para evitar depósitos do precipitado de AgCl na célula.
2. Não há a necessidade de usar correção através do fator de diluição, pois o titulante tem concentração mais de dez vezes maior que a do titulado.

ANEXOS:

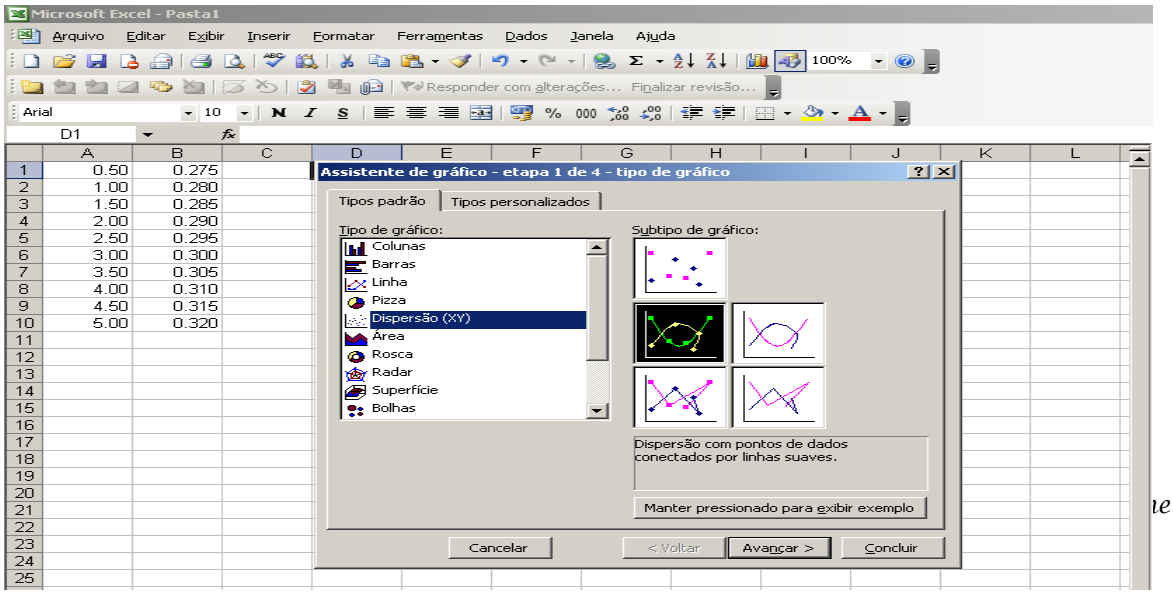
Confecção de Gráficos no Microsoft Excel (Versão 2003)

1º Passo: Insira os valores a serem utilizados no gráfico da seguinte maneira: Os valores que devem representar o "Eixo x" na "Coluna A" e os que devem constar no "Eixo y" na "Coluna B".

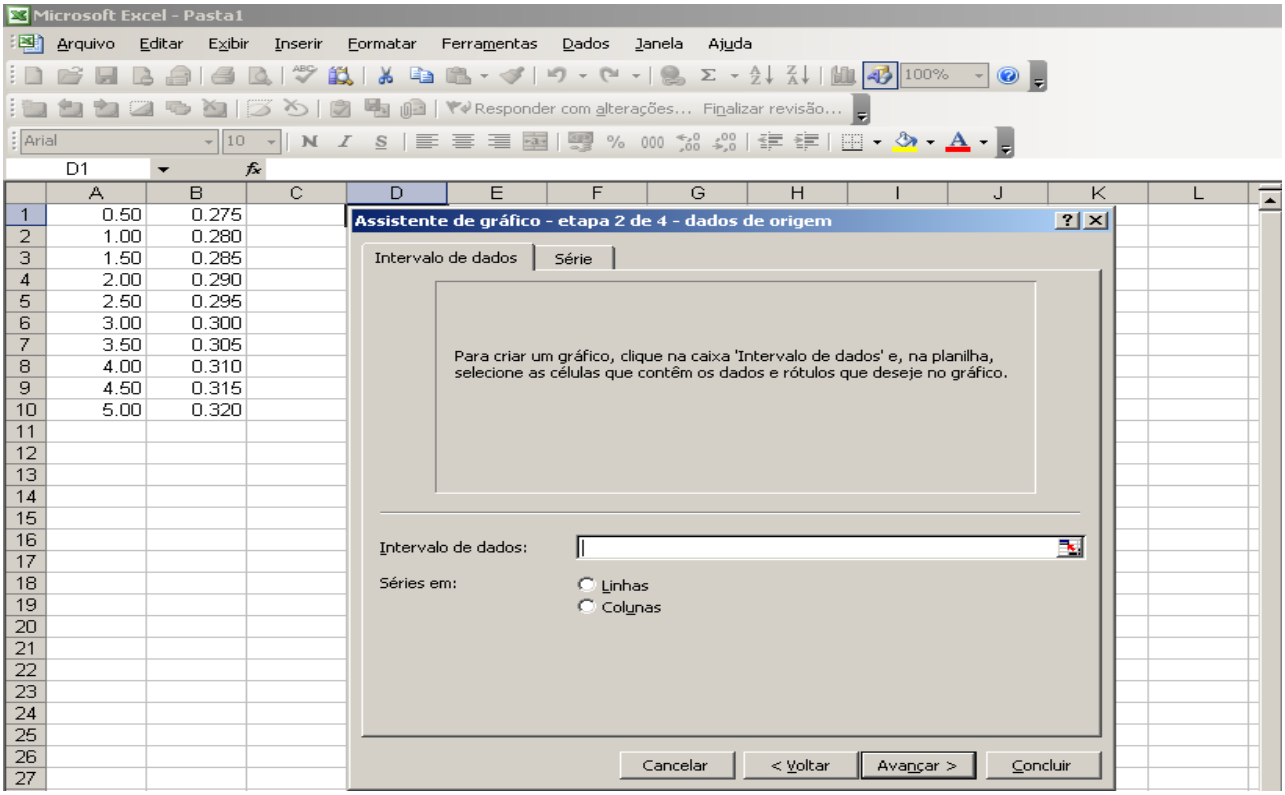
2º Passo: Para iniciar a confecção do Gráfico, clique em "Inserir" na barra de ferramentas e selecione a opção "Gráfico".



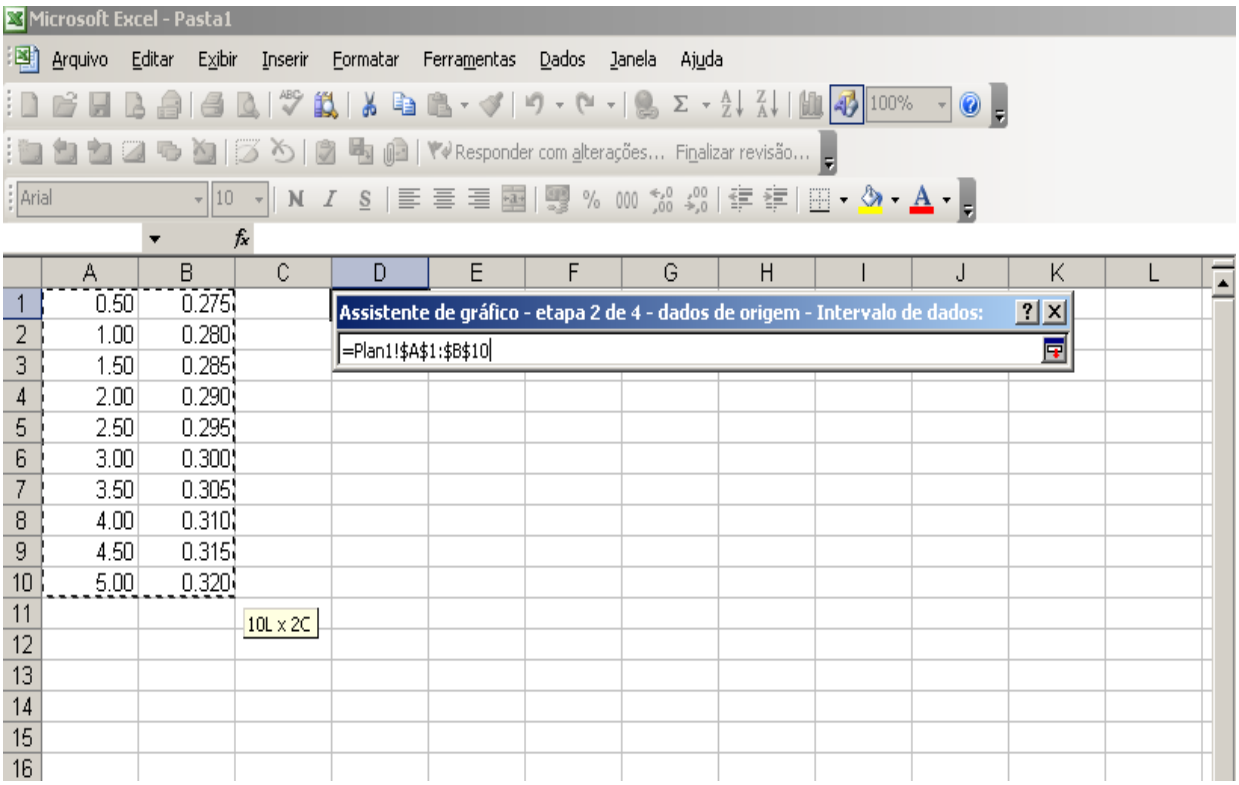
3º Passo: Selecione o "Tipo de Gráfico" a ser criado. Neste exemplo, selecionaremos "Dispersão (XY)". Na seção "Subtipo de gráfico" escolha se desejar exibir pontos de dados e clique "Avançar".



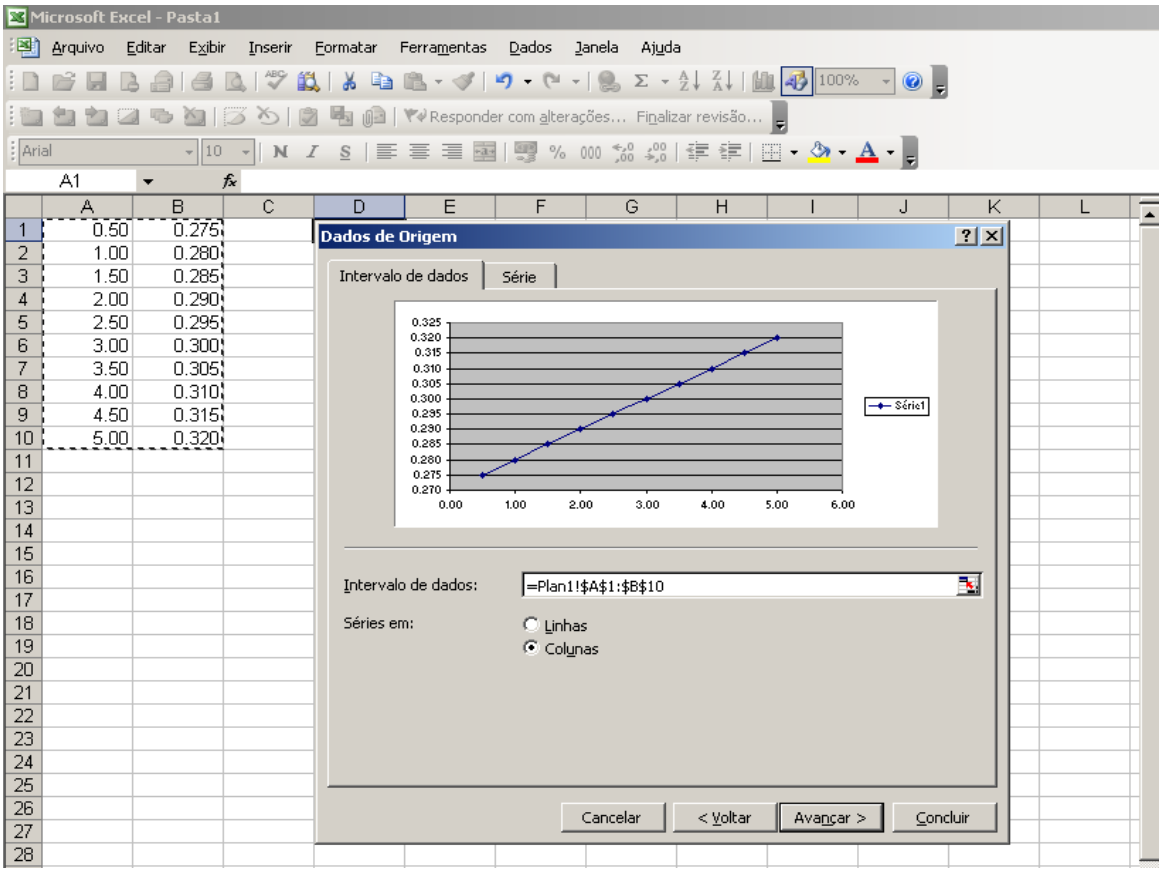
4° Passo: Na janela que abrirá, selecione "Colunas" e clique em "Avançar".


Microsoft Excel - Pasta1
Arquivo Editar Exibir Inserir Formatar Ferramentas Dados Janela Ajuda
Assistente de gráfico - etapa 2 de 4 - dados de origem
Intervalo de dados
Série
Para criar um gráfico, clique na caixa 'Intervalo de dados' e, na planilha, selecione as células que contêm os dados e rótulos que deseje no gráfico.
Intervalo de dados:
Séries em:
Linhas
Colunas
Cancelar
< Voltar
Avançar >
Concluir

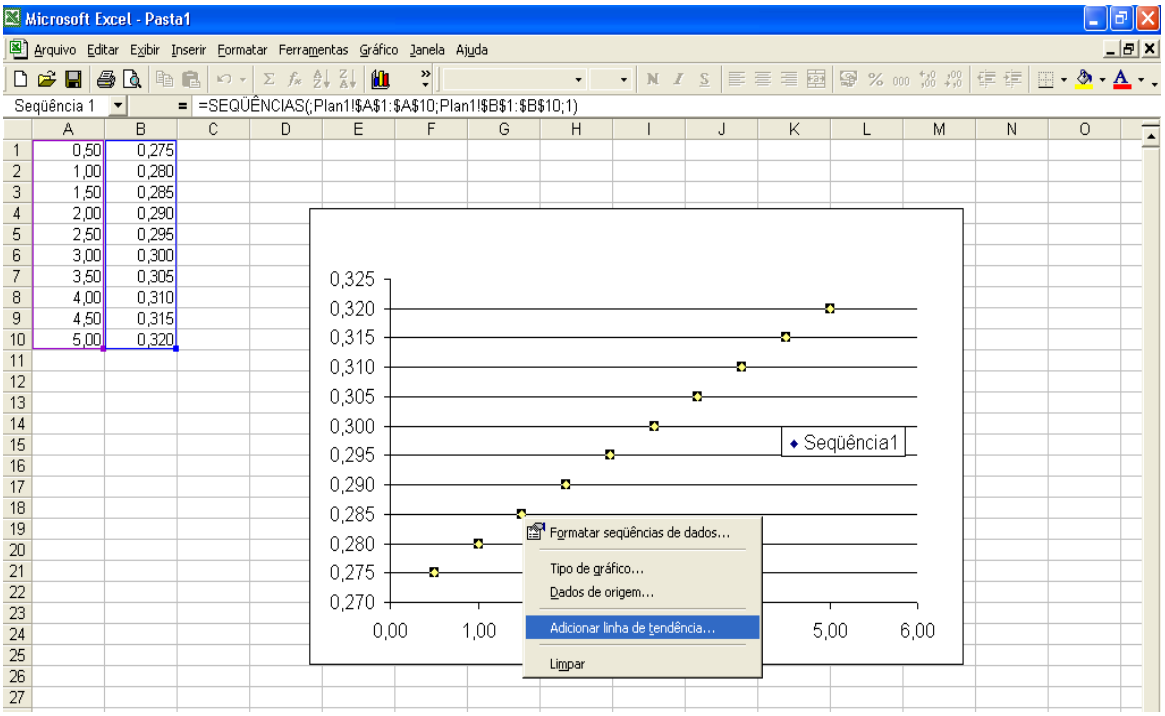
5° Passo: Selecione todos os valores de dados e clique em .


Microsoft Excel - Pasta1
Arquivo Editar Exibir Inserir Formatar Ferramentas Dados Janela Ajuda
Assistente de gráfico - etapa 2 de 4 - dados de origem - Intervalo de dados:
=Plan1!$A$1:$B$10
10L x 2C

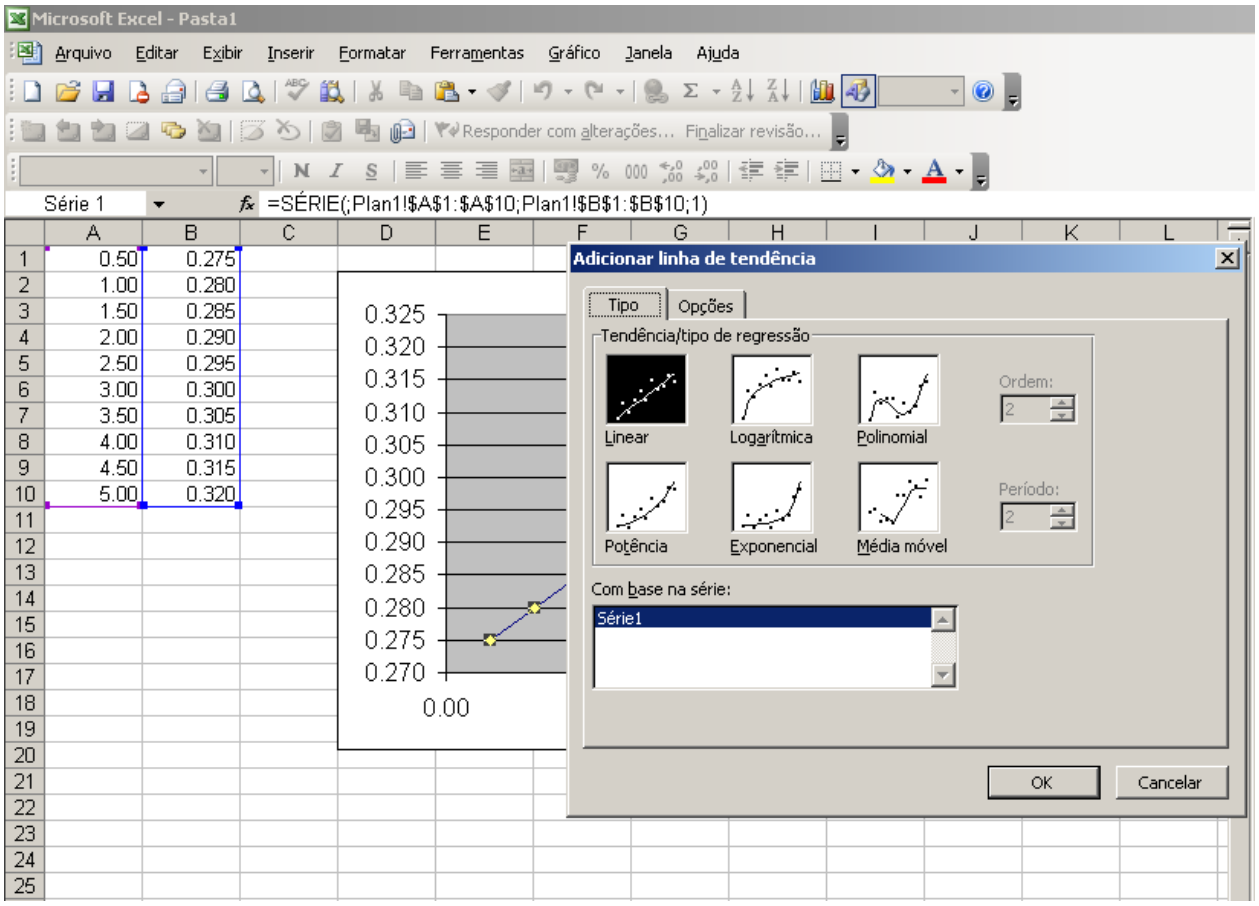
6° Passo: Clique em "Concluir" e o gráfico estará pronto.



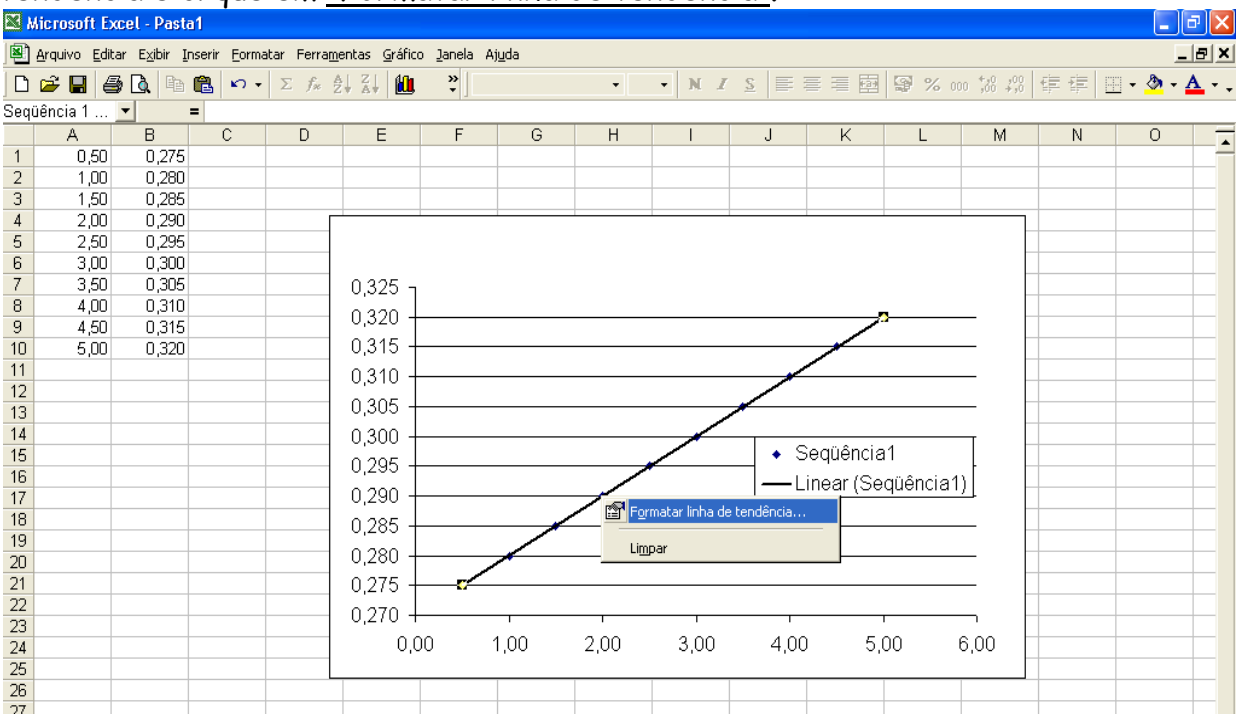
7º Passo: Para inserir uma linha de tendência ao gráfico, clique com o botão direito do mouse na curva do gráfico e clique em "Adicionar linha de tendência".



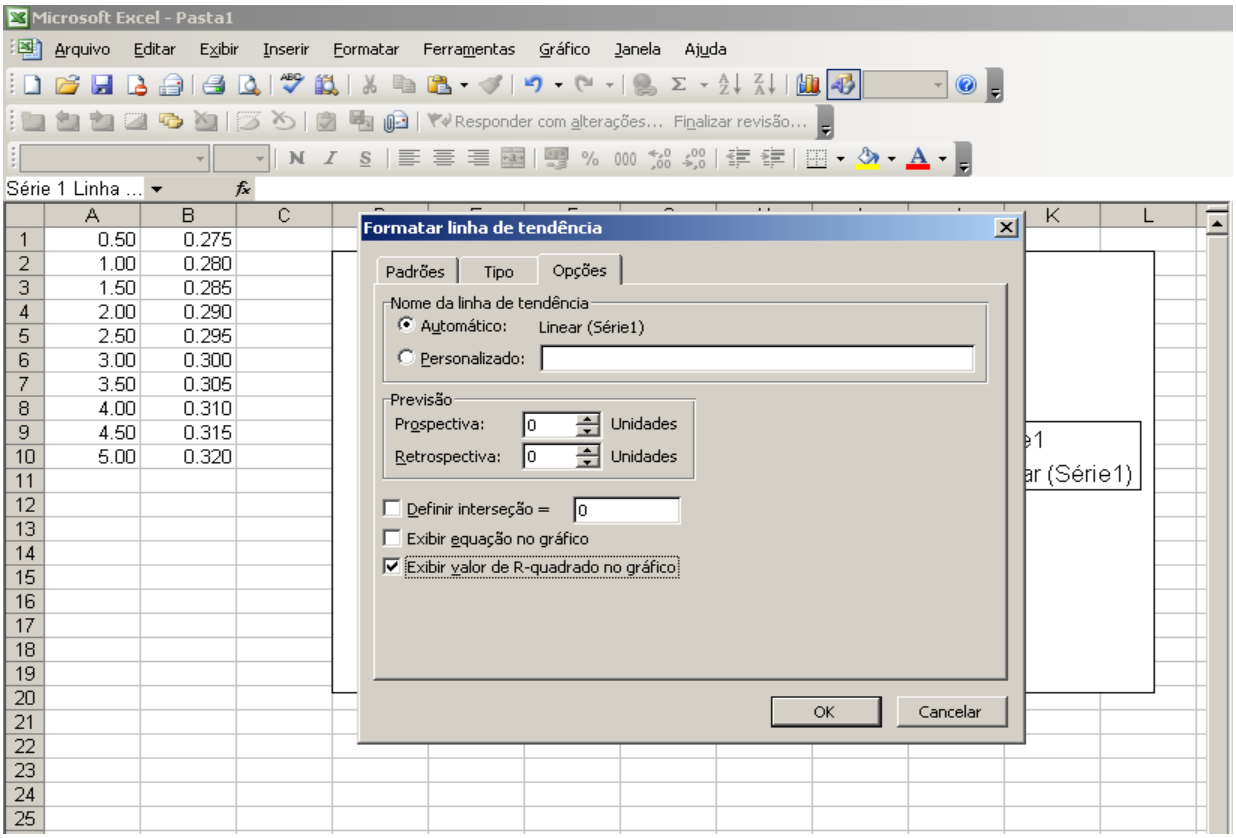
8º Passo: Selecione o tipo de linha de tendência que desejar. Neste caso, será "Linear", clique em OK.



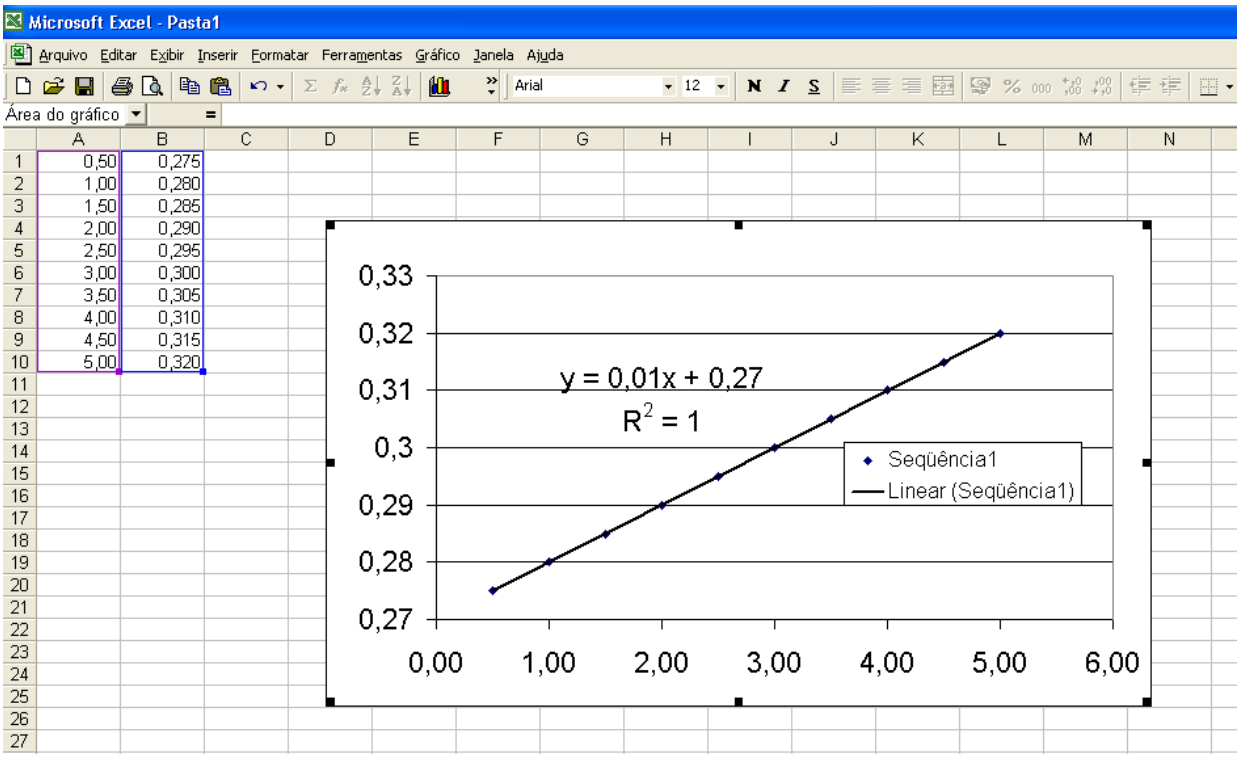
9º Passo: Para exibir o valor de R^2, clique com o botão direito na linha de tendência e clique em "Formatar linha de tendência".



10º Passo: Clique na guia "Opções" e selecione a opção "Exibir valor de R-quadrado no gráfico" e clique em OK.



Inserir as informações dos eixos x e y e o gráfico estará pronto

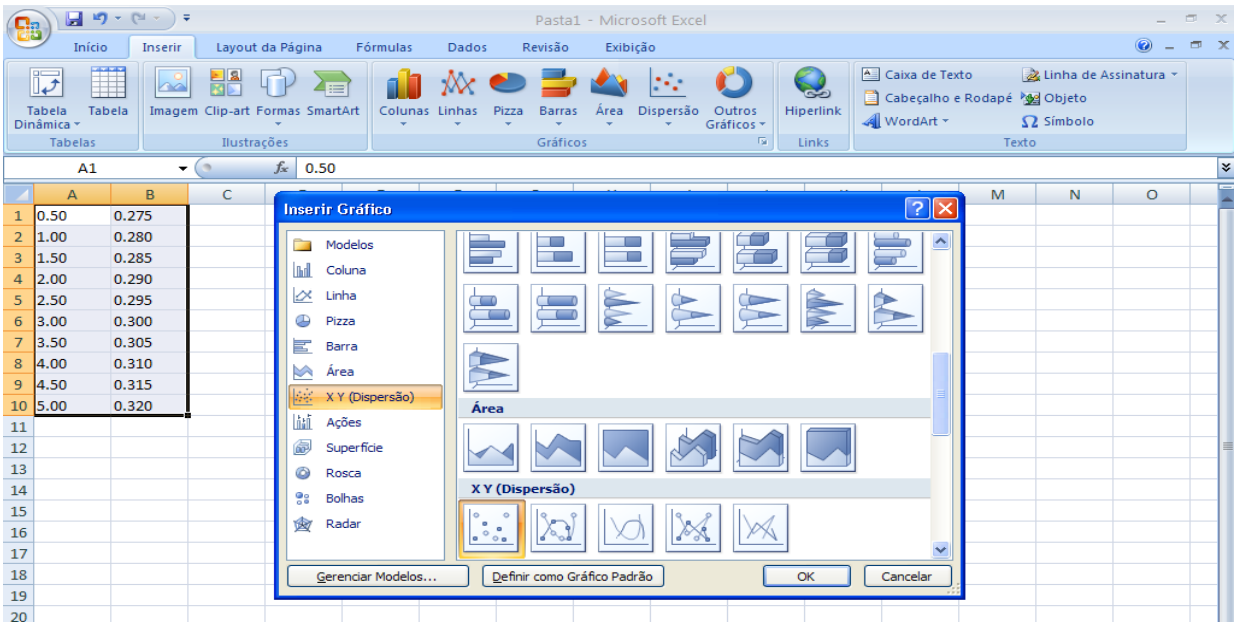


	A	B
1	0,50	0,275
2	1,00	0,280
3	1,50	0,285
4	2,00	0,290
5	2,50	0,295
6	3,00	0,300
7	3,50	0,305
8	4,00	0,310
9	4,50	0,315
10	5,00	0,320

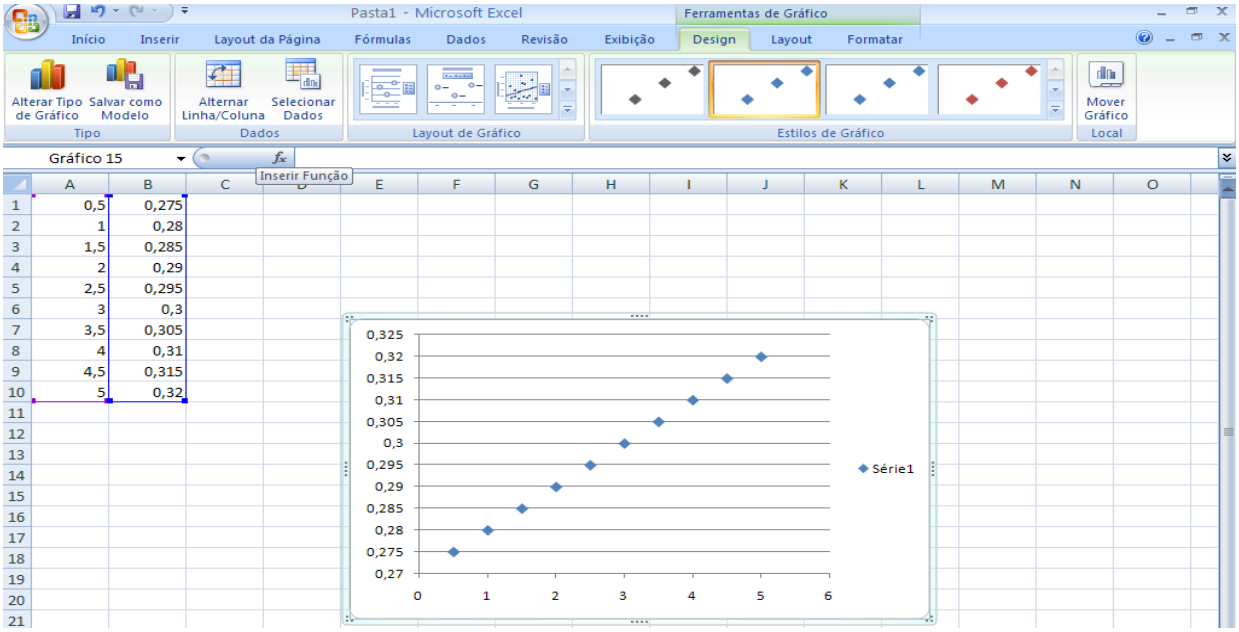
Confecção de Gráficos no Microsoft Excel (Versão 2007)

1º Passo: Insira os valores a serem utilizados no gráfico da seguinte maneira: os valores que devem representar o "Eixo x" na "Coluna A" e os que devem constar no "Eixo y" na "Coluna B".

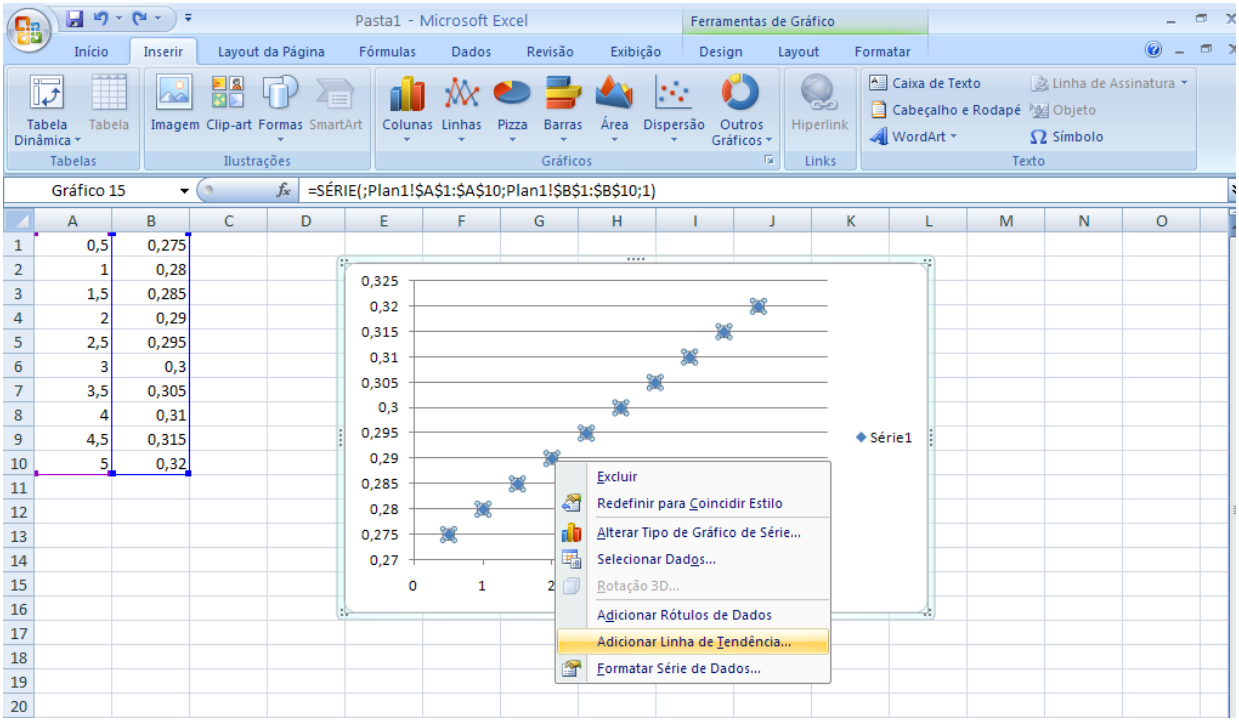
2º Passo: Para iniciar a confecção do Gráfico, selecione todos os valores de dados e clique em "Inserir" na barra de ferramentas, selecione a opção "Gráfico" e selecione o "Tipo de Gráfico" a ser criado. Neste exemplo, selecionaremos "Dispersão (XY)". Na seção "Subtipo de gráfico", escolha se desejar exibir pontos de dados e clique "Ok".



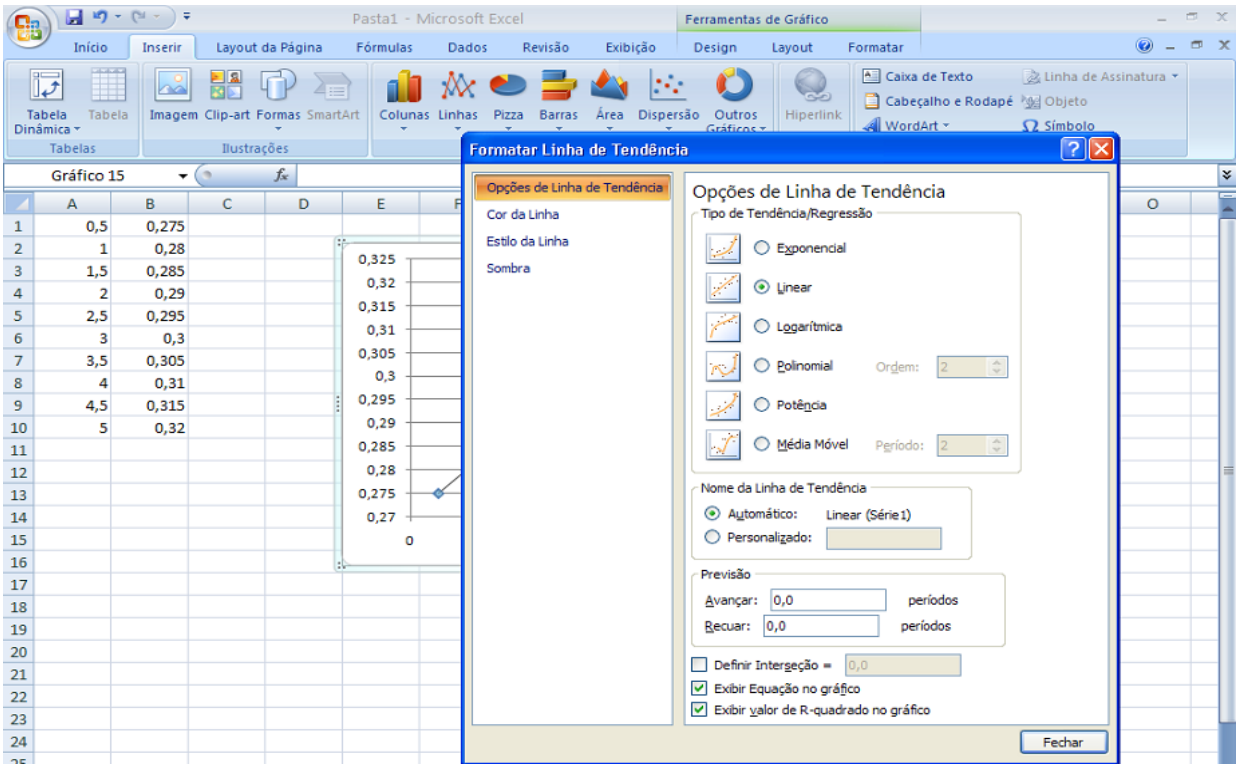
3º passo: O seguinte gráfico aparecerá:



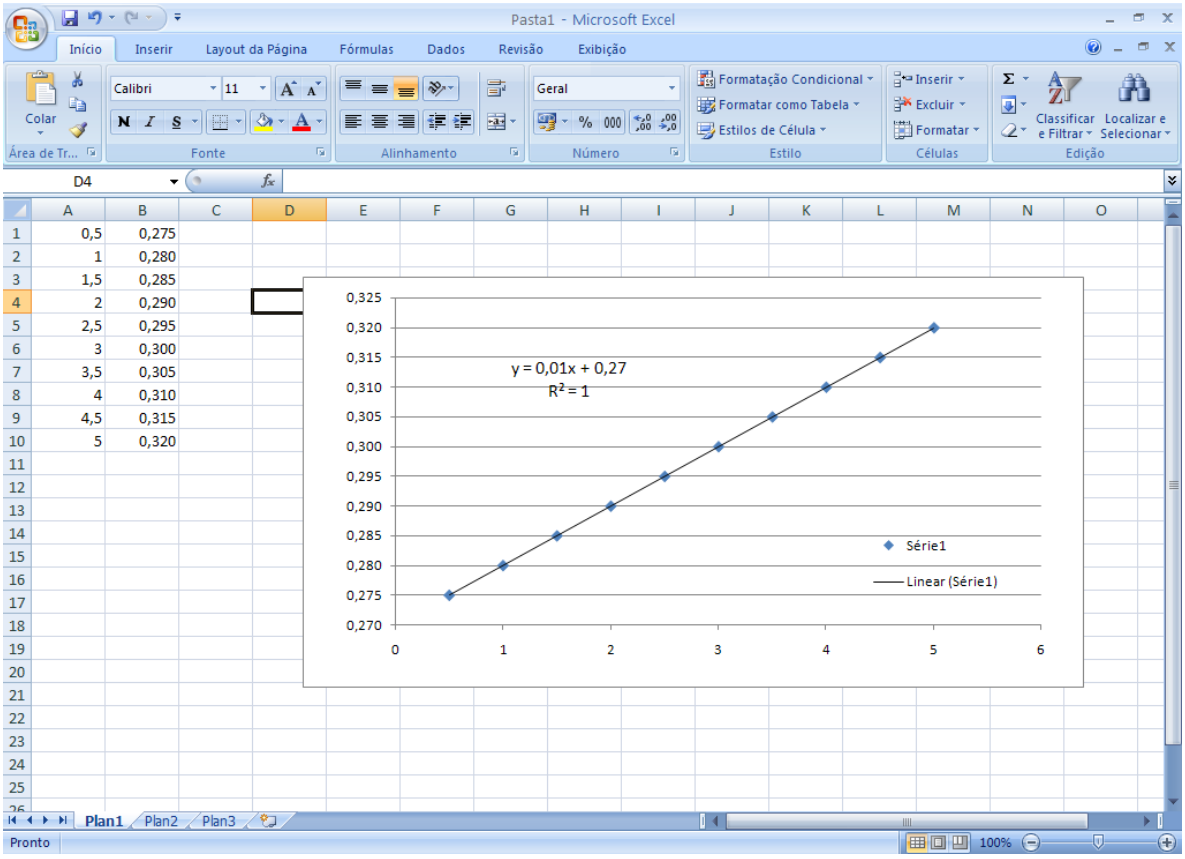
4° passo: Clique com o botão direito do mouse na curva do gráfico, em cima de um ponto dessa curva e selecione a opção "Adicionar linha de tendência".



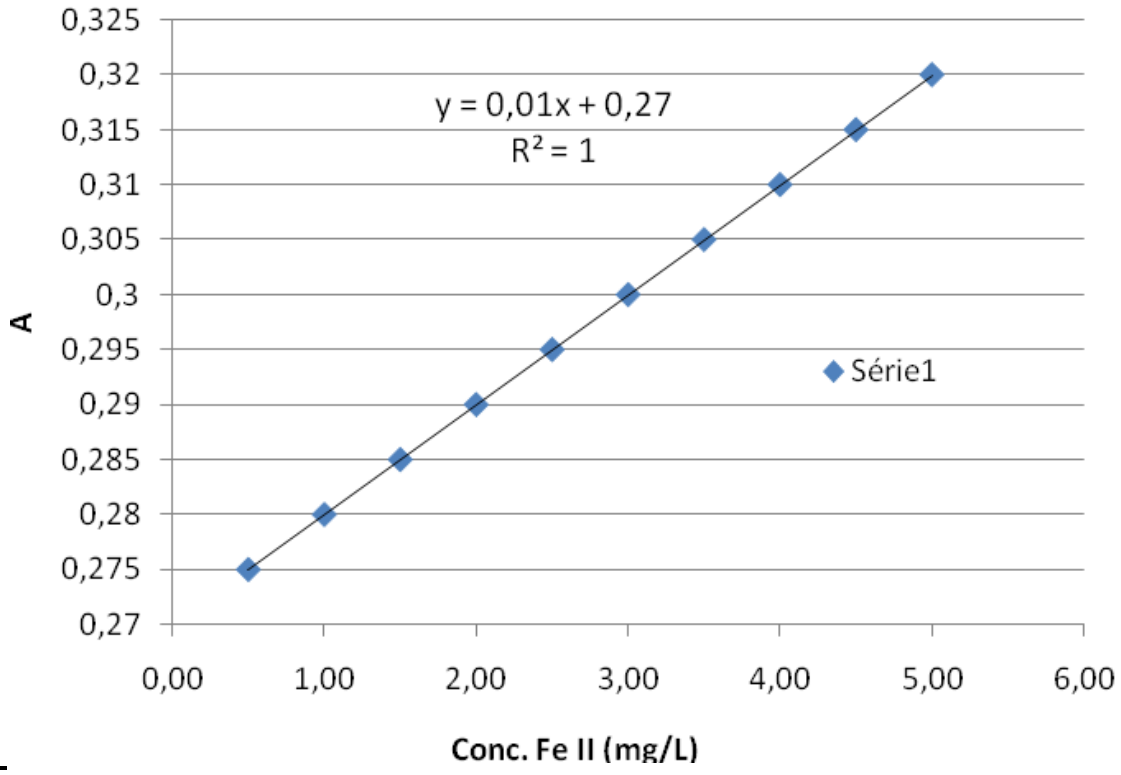
5° passo: Selecione o tipo de linha de tendência desejado. Nesse caso, será "Linear", clique em "ok".
Para exibir a "Equação no gráfico" e "Valor de R - quadrado no gráfico", selecione essas opções (que estão presentes nessa janela), em ícone bem abaixo, clicar em "Fechar".



6° passo: *O gráfico está quase pronto*



Inserir as informações dos eixos x e y: marcar a bolda do gráfico > Layout > Titulos dos eixos > Escrever as informações dos eixos.



Calibração de Eletrodo de pH:

Os potenciais medidos estão sujeitos a pequenos desvios em relação a valores ideais. Portanto, é necessário calibrá-los com soluções tampão de valores de pH conhecidos, o que fará coincidir a indicação de pH do aparelho com os respectivos eletrodos.

Para fins de controle e compensação do desvio, recomenda-se aferí-lo cada vez que for utilizá-lo. A calibração do equipamento varia de acordo com o modelo do aparelho e com a faixa de pH em que é utilizado. Pode-se usar então soluções tampão pH 6,86 e 4,01 para equipamentos que operam na faixa ácida e soluções pH 6,86 e 9,18 para os de faixa alcalina. Para proceder a calibração, deve-se seguir o manual de instruções do aparelho. Após a calibração o equipamento deverá apresentar uma faixa de sensibilidade entre 85 e 100%.

As soluções tampão utilizadas devem possuir certificado de calibração e anualmente o equipamento deverá ser encaminhado para um laboratório credenciado para ser calibrado.

Nota: Antes da calibração, limpar o eletrodo (lavá-lo com água destilada ou deionizada e enxugar levemente com papel absorvente macio).

Procedimento de Manutenção:

Limpeza externa:

Realizar limpeza periódica com solução de água e sabão neutro utilizando algodão ou esponja macia para massagear o eletrodo. Dependendo da amostra analisada , lavar com mais ou menos freqüência. Enxaguar bem com água destilada ou deionizada.

No caso de haver sais cristalizados sobre o eletrodo, mergulhá-los em solução de 5 a 10% de HCl ou HNO_3 por uma hora e depois proceder a limpeza periódica.

Nota: Manter sempre o eletrodo mergulhado em solução de KCl 3 mol/L e lavá-lo após cada medição com água destilada ou deionizada.

Limpeza interna (troca do eletrólito):

- Trimestralmente retirar todo o eletrólito que está dentro do eletrodo com uma seringa;
- Lavar bem com água destilada ou deionizada, passar KCl 3 mol e depois preencher com o mesmo, tendo o cuidado de sempre manter a coluna de KCl alta afim de evitar contaminação com amostras.

ELETRODO DE VIDRO

O eletrodo de vidro (Figura 1) é um bulbo construído em vidro especial contendo uma solução de concentração fixa (0,1 ou 1 M) de ácido clorídrico (HCl) ou uma solução tamponada de cloreto em contato com o eletrodo de referência interno, normalmente constituído de prata revestida de cloreto de prata, que assegura um potencial constante na interface da superfície interna do sensor com o eletrólito.

O elemento sensor do eletrodo, situado na extremidade do bulbo, é constituído por uma membrana de vidro que, hidratada, forma uma camada de gel, externa, seletiva de íon hidrogênio. Essa seleção é, de fato, uma troca de íons sódio por íons hidrogênio os quais formam uma camada sobre a superfície do sensor. Além disso, ocorrem forças de repulsão de ânions por parte do silicato, negativamente carregado, que está fixo no sensor. Ocorre, na camada externa do sensor, a geração de um potencial que é função da atividade do íon hidrogênio na solução. O potencial, observado, do eletrodo de vidro depende dessa atividade na solução e da atividade do íon hidrogênio no eletrólito:

ELETRODO DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência consiste de uma meia célula de potencial constante e determinado. No interior de um bulbo (Figura 2) o elemento de referência acha-se imerso num eletrólito a qual entra em contato com a amostra através de junção (líquida) ou diafragma por onde se forma uma ponte salina a qual deve desenvolver um potencial de junção mínimo possível. O eletrodo de referência é bastante útil nas determinações potenciométricas de pH, potencial de oxi-redução e espécies iônicas específicas as quais se baseiam na medida de diferença de potencial entre o eletrodo específico e o eletrodo de referência. Os eletrodos de referência mais comumente usados são *calomelano* (Hg / Hg2Cl2) e *prata/cloreto de prata*.

O eletrodo calomelano produz uma referência muito boa a temperatura constante, mas apresenta menos estabilidade com mudanças de temperatura que os eletrodos de prata /cloreto de prata e acima de 60°C ficam avariados.

O eletrodo de referência de prata /cloreto de prata (Ag / AgCl) consiste de uma haste de prata recoberta com cloreto de prata imerso diretamente (Ag/AgCl junção única) ou em contato através de junção (Ag / AgCl junção dupla) no/com eletrólito cloreto de potássio 3M saturado com cloreto de prata contido por um bulbo provido de junção.

O eletrodo Ag / AgCl junção única tem sido referido como bom para a maioria das aplicações de laboratório ou de campo. O eletrodo Ag / AgCl junção dupla é apresentado como possuindo as mesmas vantagens que o calomelano, mas sem suas limitações com relação a temperatura, por exemplo, podendo ser usado, com vantagem, como referência em amostras para as quais o calomelano é freqüentemente recomendado.

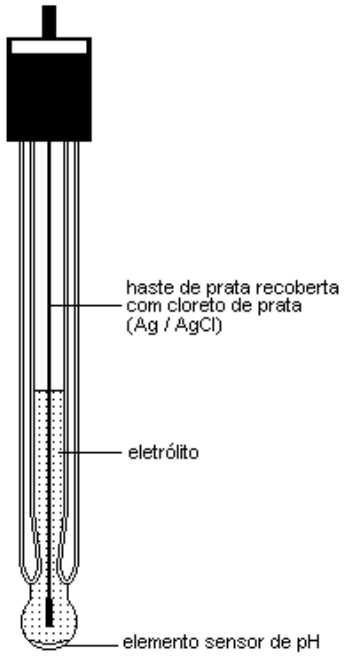


FIGURA 1 - Eletrodo de vidro

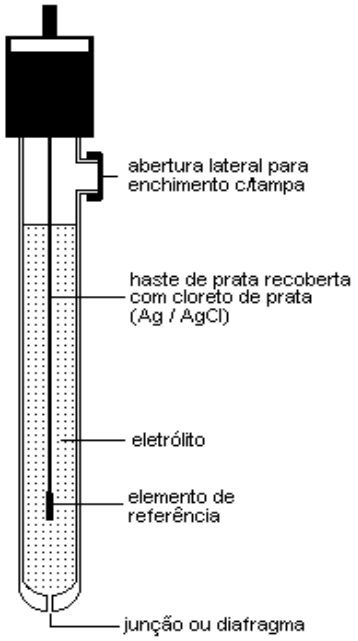


FIGURA 2 - Eletrodo de referência de prata

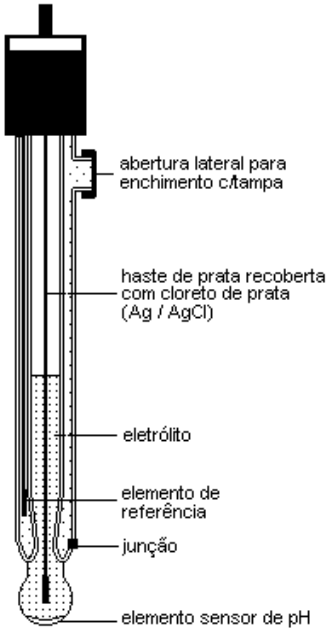


FIGURA 3 - Eletrodo combinado

ELETRODO COMBINADO

A utilização de um par de eletrodos sempre se impõe para a determinação de íons específicos e de pH em soluções viscosas e suspensões coloidais. O eletrodo de vidro combinado ilustrado na Figura 3 é um eletrodo compacto no qual o eletrodo de vidro acha-se envolvido pelo eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. é um eletrodo adequado para a maioria das aplicações de laboratório sendo mais fácil de manusear que o par de eletrodos separados. Os eletrodos combinados mais recentes têm também um sensor de temperatura integrado útil na compensação automática de leituras de temperatura de diferentes amostras.

O MEDIDOR DE pH

O sistema medidor de pH ou pH-metro consiste de um potenciômetro (aparelho medidor de diferença de potencial), um eletrodo de vidro, um eletrodo de referência e um sensor de compensação de temperatura. Alternativamente, conforme descrito anteriormente, um eletrodo de vidro combinado pode ser usado.

Soluções tampão - Usadas na calibração do instrumento.

O sistema de determinação de pH deve ser calibrado com a utilização de soluções tampão de pH. Estas são facilmente deterioradas pelo crescimento de fungos e outros microrganismos ou pela contaminação químicas, particularmente gases, surgindo daí a necessidade de sua renovação periódica (mensalmente).

No preparo destas soluções deve ser usada água destilada com condutividade menor que 2 µmhos/cm, fervida e resfriada à temperatura de 25 °C, contendo 1 gota de solução saturada de KCl para cada 50 mL, estando o seu pH entre 6 e 7. Na análise de rotina os tampões padrões de pH podem ser preparados com reagentes apresentados comercialmente na forma de comprimidos ou envelopes em quantidades especificadas para determinados volumes de água destilada. Acham-se também disponíveis no comércio soluções já prontas, mas sua aquisição não é recomendável a não ser que sua qualidade possa ser atestada.

Solução tampão pH 4,00 (25 °C) - Padrão primário.
Pesar 10,12 g de biftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$), dissolver em água destilada, de qualidade já especificada, ambientada a 25 °C e diluir para 1000 mL

Solução tampão pH 6,86 (25 °C) - Padrão primário.
Pesar 3,387 g de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4) e 3,533 g de fosfato de básico de sódio (Na_2HPO_4), solubilizar em água destilada própria para a preparação de tampão, a 25 °C, e diluir para 100 mL;

Solução tampão pH 9,18 (25 °C) - Padrão primário.
Usar 3,80 g de borato de sódio decahidratado [Na2B4.10H2O (borax)] para preparar 1000 mL desta solução a 25 °C;

Solução tampão pH 10,01 (25 °C) - Padrão primário.
Pesar 2,092 g de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e 2,640 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3), dissolver em água destilada a 25 °C, e diluir para 1000 mL;

Solução tampão pH 1,68 (25 °C) - Padrão secundário.
Pesar 12,61 g de tetroxalato de potássio dihidratado ($KH_3C_4O_8.2H_2O$), dissolver em água destilada, a 25 °C, e diluir para 1000 mL;

Solução tampão pH 12,45 (25 °C) - Padrão secundário.
Usar mais 2 g de hidróxido de cálcio [$Ca(OH_2)$] para preparar 1000 mL de uma solução saturada a 25 °C. Filtrar o sobrenadante através de filtro de vidro de porosidade média e usá-lo como tampão. O hidróxido de cálcio, usado para preparar

a solução, pode ser obtido em laboratório a partir da calcinação, a 1000 °C por uma hora, de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) com baixo teor de álcalis e bem lavado com água destilada. Depois da calcinação, esfriar, hidratar com água destilada e ferver. Resfriar, filtrar num filtro de vidro e coletar o $Ca(OH)_2$ sólido p/secar a 110 °C. Secar pulverizar e usar.

Soluções auxiliares - Usadas na limpeza dos eletrodos.

- Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N - Dissolver 4 g de NaOH em água destilada e completar para 1 litro;
- Ácido clorídrico (HCl) 0,1 N - Diluir 8,3 mL de HCl em água destilada e completar para 1 litro;
- Fluoreto de potássio (KF) ácida - Dissolver 2 g de KF em 2 mL de H_2SO_4 concentrado, diluir em água destilada e completar para 100 mL.

Procedimento de calibração do instrumento

A freqüência de calibrações do pH-metro depende da freqüência de medições e da qualidade do instrumental. Quando o instrumento é estável e as medições são freqüentas as padronizações são menos freqüentes. No caso de as medições serem feitas ocasionalmente padronizar o instrumento antes do uso.

Cada instrumento é, normalmente, acompanhado das instruções de uso as quais geralmente compreendem os seguintes passos:

1. Ligar os instrumentos;
2. Antes do uso, lavar o(s) eletrodo(s) com água destilada, absorver o excesso de água com um papel absorvente macio;
3. Introduzir o(s) eletrodo(s) na 1ª solução tampão (pH = 7) e corrigir ;
4. Selecionar uma segunda solução tampão cujo pH situe-se próximo (+ ou - 2 unidades) do pH da amostra. É comum o uso dos tampões 4 ou 9, dependendo da faixa em que se situe o pH da amostra;
5. Ajustar as temperaturas, tanto desse tampão como da amostra, para o mesmo valor que pode ser a temperatura ambiente, a temperatura da amostra ou uma temperatura padronizada, por exemplo, 25 °C. A temperatura escolhida será a temperatura de teste;
6. Remover o(s) eletrodo(s) do primeiro tampão, enxaguá-lo(s) com água destilada e enxugá-lo(s) com papel absorvente macio;
7. Introduzir o(s) eletrodo(s) na segunda solução tampão;

8. Remover o(s) eletrodo(s) do segundo tampão, enxaguá-lo(s) com água destilada e enxugá-lo(s) com papel absorvente macio;
9. Introduzir o(s) eletrodo(s) na terceira solução tampão de pH abaixo de 10, mas cujo valor seja cerca de 3 unidades diferente da segundo tampão. Nestas condições, as leitura deve corresponder ao pH do tampão para a temperatura do teste com uma precisão de + ou - 0,1.

Medida do pH da amostra

1. Agitar levemente a amostra, com o auxílio de um agitador magnético;
2. Introduzir o(s) eletrodo(s) na amostra e, estabelecido o equilíbrio, fazer a leitura do pH. Em amostras tamponadas ou de elevada força iônica condicionar o(s) eletrodo(s) mantendo-o(s) imerso(s), por 1 minuto, numa porção de amostra, enxugá-lo(s), imergí-lo(s) numa nova porção de amostra e ler o pH.
3. Lavar os eletrodos com água destilada e enxugá-lo(s) com papel absorvente macio.

Manutenção dos Eletrodos

1. No início da operação seguir as instruções do fabricante dos eletrodos;
2. Após o início de operações os eletrodos devem ser mantidos imersos em solução cuja composição depende do tipo de eletrodo entretanto, água destilada não deve ser usada para manter imersos os eletrodos sendo preferível, na falta de melhor alternativa usar água da torneira. Os fabricantes fazem as recomendações sobre a solução da manutenção do(s) eletrodo(s), mas de um modo geral a solução tampão de pH= 4 é a melhor escolha para o eletrodo de vidro e cloreto de potássio saturada é a melhor alternativa para eletrodo combinado e eletrodos de referência;
3. Eletrodos de vidro são suscetíveis a diminuição da sensibilidade, resposta lenta e erros de leitura com duas soluções tampão devidos a riscos e arranhões, deterioração ou à acumulação de resíduos sobre a superfície de vidro. O "rejuvenescimento" de tais eletrodos pode ser feito através do tratamento cíclico ácido-álcali que consiste na imersão do sensor em HCl 0,1 N e, em seguida, em NaOH 0,1 N repetindo-se o tratamento mais duas vezes. Alguns fabricantes sugerem condutas alternativas para o tratamento ácido-álcali através da imersão por 5 minutos em NaOH 0,1 N e outra em HCl 0,1 N por igual período. Se o tratamento cíclico ácido-álcali falhar imergir o sensor em solução auxiliar de fluoreto de potássio durante 30 segundos. Depois do tratamento de rejuvenescimento manter o eletrodo imerso em solução tampão de pH= 7 durante uma noite.

CALIBRAÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO

Preparação do Padrão de Condutividade

1. Pesar em um vidro de relógio, 0,7453 g de cloreto de potássio com precisão de 0.0001 g
2. Tarar a balança com um balão volumétrico de 1000 mL (balança semi-analítica).
3. Trasferir o máximo possível do sal para o balão sem utilizar água.
4. Lavar o vidro de relógio com água destilada e deionizada recolhendo-a para o balão até se obter 1000 g de solução.
5. Agitar e guardar a solução.

Esta solução é o padrão de calibração do Condutivímetro e o valor de sua condutividade a 25 ºC é **1408 µS/cm**.

Procedimento de calibração do Condutivímetro

1. Colocar, em um becker de 200 mL, 100 mL da solução padrão de calibração.
2. Levar esta solução para o banho termostático previamente calibrado para 25 ºC.
3. Esperar estabilização da temperatura da solução.
4. Em um outro becker de 200 mL, adicionar mais 100 mL da solução padrão para ser usada como solução de lavagem antes da calibração.
5. Estabilizada a temperatura da solução, ajustar no condutivímetro, o botão coeficiente de temperatura para 2,2% / ºC.
6. Imergir a célula de condutividade, previamente lavada, primeiro na solução de lavagem e depois na solução de calibração.
7. Esperar estabilização da leitura e acertar o valor para 1408 µS/cm no botão da constante de célula.